

pri abst

1/1 FAMPAT - (C) QUESTEL-ORBIT- image

FAN - 20042751565757

PN - GB8700376 D0 19870211 [GB8700376]
- US4650651 A 19870317 [US4650651]
- CN87100591 A 19880720 [CN87100591]
- GB2199841 A 19880720 [GB2199841]
- US4822521 A 19890418 [US4822521]
- IN167731 A1 19901215 [IN-167731]
- CA1285899 C 19910709 [CA1285899]
- GB2199841 B 19910925 [GB2199841]

TI - Integrated process and apparatus for the primary and secondary catalytic steam reforming of hydrocarbons

PA - UNION CARBIDE CORP; UOP INC

PA0 - Union Carbide Corporation, Danbury CT [US]

IN - FUDERER ANDRIJA

AP - 1983US-0502580 19830609; 1986US-0931121 19861117; 1986CA-0526041 19861222; 1987CN-0100591 19870108; 1987IN-DE00018 19870108; 1987GB-0000376 19870108

FD - (US4822521)
Divsn of US502580 19830609 [1983US-0502580]
- Division of: US4650651

PR - 1983US-0502580 19830609; 1986CA-0526041 19861222; 1986US-0931121 19861117; 1987CN-0100591 19870108

CT - (US4650651)
US1960396; US2029604; US2345423; US3173764; US3262758; US3264066; US3397962; US3442613; US3595628; US3751228; US4079017; US4162290; US4337170

- Oil and Gas Journal, Dec. 12, 1977, pp. 81-84, Author-George Friedman.

CT - (US4822521)
US2029604; US3262758; US3397962; US3442613; US4079017; US4264066; US4296085; US4337170; US4391794; US4479925

- Oil and Gas Journal, Dec. 12, 1977, pp. 81-84, Author-George Friedman .

CT - (GB8700376)
Cited in the search report
- GB1093943(A);GB2153382(A);WO8801983(A)

AB - (US4650651)
Integrated primary-secondary reforming operations are carried out with the partly reformed product effluent from the reformer tubes of the primary reforming zone passing to a catalyst-free reaction space at the feed end of a catalyst bed in the secondary reforming zone. The exothermic heat of reaction generated in said reaction space supplies the necessary heat for the endothermic reforming reaction that occurs in the catalyst bed of the secondary reforming zone, and the still hot secondary product effluent leaving the secondary reforming zone is passed in the shell side of the primary reformer zone to supply the endothermic heat of reaction required in said primary reforming zone. Essentially autothermal operating conditions are thereby achieved so as to essentially eliminate the necessity for employing an external fuel-fired primary reformer and/or for consuming a portion of the hydrocarbon feed material for fuel purposes.

UP - 2000-31



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 00591 A

CN 87 1 00591 A

公开日 1988年7月20日

[21] 申请号 87 1 00591

[22] 申请日 87.1.8

[71] 申请人 联合碳化公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 安德里贾·富特雷尔

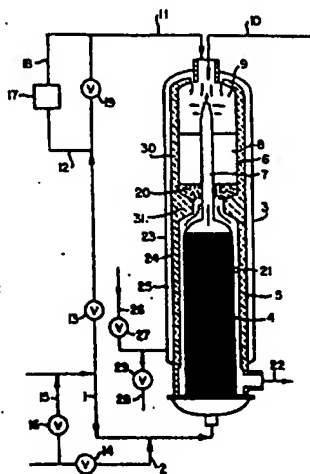
[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李若娟 魏金玺

[54] 发明名称 用于烃类一次及二次催化水蒸汽转化的联合方法及设备

[57] 摘要

将一次转化区的转化器管束流出的部分转化的产物通入二次转化区中催化剂床层进料端的无催化剂的反应空间,进行联合的一次—二次转化操作。用反应空间的反应热供作二次转化区催化剂床层吸热转化反应所需热量。自二次转化区流出的仍然是热的二次产物进入一次转化区壳侧,为在一次转化区反应提供所需的热量。基本上可获得自供热的操作条件,故可基本消除用外置的燃烧燃料的一次转化装置和(或)以一部分烃类进料作为燃料的消耗的必要性。



(BJ)第1456号

881A04109 / 22-124

1. 用于流体烃类的一次及二次转化的一个联合的、基本自供热的催化方法，此方法包括：

(1) 一股流体烃类进料与水蒸汽在装有催化剂的转化装置的管束中进行催化反应，该管束放在一个联合的一次—二次转化装置中的一次转化区内在该一次转化区的壳侧通入从该转化装置的二次转化区出来的热产品流出物，使一次转化区维持在高温下；

(2) 将从一次转化区出来的部分转化的产品流出物，通入二次转化区内催化剂床层进料端的无催化剂的反应空间；

(3) 将含氧气体引入联合转化装置二次转化区内无催化剂的反应空间，氧气与未转化的流体烃类进料及氢气进行放热反应，使反应空间内反应混合物的温度上升；

(4) 将反应混合物从反应空间通入二次转化的催化剂床层，在反应混合物中未转化的烃类进料与水蒸汽，在反应混合物通过催化剂床层时进行吸热反应，也就降低了反应混合物的温度，使其从在无催化剂的反应空间中达到的高温降到较低的温度；

(5) 从二次转化的催化剂床层的出料端，将二次转化的产品流出物引入一次转化区的壳侧，为在一次转化区中充填了催化剂的反应器管束内部进行的吸热水蒸汽转化反应，供给热量以维持较高的温度；

(6) 从一次转化区的壳侧排出冷却的流出物，作为联合的一次—二次转化装置的产品流出物，所要求的流体烃类进料的全部一次及二次转化，是靠用二次转化区的产品流出物，供应一次转化区内需要的基本上全部的热量来完成的，所以基本上取消了对一个外部燃烧燃料的一次转化装置的需要，和(或)免除了以一部分烃类进料作为燃

料的消耗。

2. 根据权利要求1的方法, 其中在一次转化区中水蒸汽与烃类进料的摩尔比从约2/1到约4/1, 从一次转化区出来的部分转化的产品流出物的温度从约650°C到约900°C。

3. 根据权利要求2的方法, 其中含氧气体在进入二次转化区的无催化剂的反应空间之前, 从约200°C预热到约600°C, 氧气与烃类进料间的放热反应, 使反应空间内的温度上升到高于约930°C。

4. 根据权利要求3的方法, 其中进入一次转化区的壳侧的二次转化产品流出物的温度从约900°C到约1000°C。

5. 根据权利要求1的方法, 其中烃类进料包括甲烷。

6. 根据权利要求5的方法, 其中一次转化区中部分转化的产品流出物, 含有约3到20% (体积) 干基的未转化的甲烷。

7. 根据权利要求5的方法, 其中含氧气体包括空气。

8. 根据权利要求1的方法, 还包括一部分烃类进料和水蒸汽, 从旁路进入联合的一次—二次转化装置的二次转化区。

9. 根据权利要求8的方法, 其中从旁路进入二次转化区的烃类进料和水蒸汽, 通入该区内催化剂床层进料端的无催化剂的反应空间。

10. 根据权利要求9的方法, 其中所述的旁路气流, 具有水蒸汽与烃类进料的摩尔比从约0.4/1到约1.4/1。

11. 根据权利要求10的方法, 其中水蒸汽与烃类进料之比约为0.5/1至1/1。

12. 根据权利要求10的方法, 其中进入联合反应器的烃类进料, 约有50%到约80% (体积) 由旁路进入其二次转化区。

13. 根据权利要求2的方法, 其中从一次转化区出来的产品流出物, 其温度从约700°C到约800°C。

14. 根据权利要求9的方法，其中联合转化装置包括一个耐用的壳体装置，而它又包括可将一冷却流体通过内外壳间的环状空间。

15. 根据权利要求14的方法，其中冷却流体实际是在联合反应器内反应压力下使用的。

16. 根据权利要求15的方法，其中冷却流体包括烃类进料气体。

17. 根据权利要求1的方法，其中烃类进料包括丙烷或丁烷。

18. 根据权利要求1的方法，其中烃类进料包括轻石脑油。

19. 根据权利要求1的方法，还包括将一部分烃类进料和水蒸汽，由旁路进入一个外部烧燃料的一次转化装置，将从该外部转化装置出来的产品流出物，通入所述的联合反应器的二次转化区内催化剂床层进料端的无催化剂的反应空间。

20. 根据权利要求19的方法，其中进入联合转化装置的烃类进料，约有50%到80%体积由旁路进入外部烧燃料的一次转化装置。

21. 根据权利要求1的方法，其中部分转化的产品流出物，从较低的一次转化区向上通过延伸穿过二次转化区的催化剂床层的导管装置，进入位于二次转化区的催化剂床层上面的无催化剂反应空间。

22. 用于基本上自供热的、联合的烃类一次及二次转化的设备，包括以下内容：

(1) 其内有装填催化剂转化器管束的一个一次转化区；

(2) 将流体烃类进料气流与水蒸汽引入一次转化区内的该转化器管束中去所采用的装置；

(3) 包括一个二次转化催化剂床层，和一个在该催化剂床层进料端的无催化剂的反应空间的一个二次转化区；

(4) 为使部分转化产品的流出物，从一次转化区进入位于二次转化区内无催化剂的反应空间的导管装置；

(5) 为将从该转化区内催化剂床层的出口端移出的二次产品流出物气体，引入一次反应区壳侧的装置；和

(6) 为将二次产品流出物穿过通道后，从一次转化区壳侧移出的排放装置。

23. 根据权利要求22的设备，还包括将引入联合一次—二次转化装置去的，烃类进料和含氧气体预热的装置。

24. 根据权利要求22的设备，其中二次转化区位于一次转化区之上。

25. 根据权利要求24的设备，其中一次转化区内部装有垂直的转化器管束，烃类进料与水蒸汽反应混合物进入该区，是由最低部的入口处引入该管束的下端，部分转化的产品流出物由上端排离转化器管束。

26. 根据权利要求25的设备，其中在催化剂床层进料端的无催化剂的反应空间，位于该催化剂床层之上。

27. 根据权利要求26的设备，其中导管装置使部分转化的流出物进入二次转化区上部无催化剂的反应空间，该流出物在二次转化区中向上穿过催化剂床层。

28. 根据权利要求27的设备，其中导管装置同轴位于二次转化区之上。

29. 根据权利要求27的设备，其中使含氧气体引入无催化剂的反应空间的装置，适于将该气体引入该反应空间的上方。

30. 根据权利要求22的设备，还包括通入联合转化装置的一

部分烃类进料和水蒸汽，通过旁路进入二次转化区的装置。

3 1. 根据权利要求 3 0 的设备，其中使烃类进料和水蒸汽通过旁路进入二次转化区的装置，适合于将该烃类进料和水蒸汽送入二次转化区中的无催化剂的反应空间。

3 2. 根据权利要求 3 1 的设备，其中为烃类进料和水蒸汽旁路通过的装置，适合于将该反应物引入无催化剂的反应空间的上方。

3 3. 根据权利要求 2 2 的设备，还包括一个外部烧燃料的一次转化装置单元和为了使一部分烃类进料和水蒸汽由旁路进入该一次转化装置单元的装置，连同将产品流出物从该单元送入二次转化区的装置。

3 4 根据权利要求 33 的设备，其中为使产品流出物从该一次转化装置单元进入二次转化区中的无催化剂的反应空间的装置穿过二次转化的催化剂床层。

3 5 根据权利要求 27 的设备，其中所述的一次一二次转化装置有一个外壳，上面衬有耐热材料。

3 6 根据权利要求 35 的设备，其中该外壳包括一个双层壳，而它又包括使冷却流体通过内外壳之间的环形空间的装置。

用于烃类一次及二次催化水蒸汽转化
的联合方法及设备

本发明涉及流体烃类的水蒸汽转化。特别是涉及一个改进方法及设备，以减少这类水蒸汽转化操作的燃料消耗。

在流体烃类诸如天然气的一次水蒸汽转化过程中，进料和水蒸汽通过装有催化剂的垂直悬挂的转化装置的管束，在管式反应器的炉子部分靠辐射热传递，和（或）与燃烧气接触传热以维持高温。转化装置管束的热流出气，可以通过一个废热回收区以发生水蒸汽，而水蒸汽又可用于蒸汽转化操作。常规的一次水蒸汽转化操作，通常约在 750°C 到 850°C 或更高的温度下进行，水蒸汽与烃类进料的摩尔比约为 $2/1$ 到 $4/1$ 。

一次水蒸汽转化反应是一个高度吸热的反应，所需要的大量的热通常是由外部燃料在转化炉中接近常压下进行燃烧所供给的。转化装置管束的管壁一定要能经受住严苛的操作条件，诸如表皮温度约为 $750-880^{\circ}\text{C}$ ，而且压差约为 $15-40$ 巴。因而，转化装置的管束通常用高级合金制造，在如此严苛的条件下，昂贵的材料只有有限的操作寿命。转化装置管束内部的反应温度一般约低于 850°C ，故从一次转化装置得到的流出气，通常含有 $2-6\%$ 的甲烷。

此外，根据常规的做法，一次转化的流出物有时通入二次转化区，转化气体混合物中未转化的甲烷与空气、氧气或其它合适的含氧气体在此进行催化反应。甲烷与氧的二次转化反应是一个放热燃烧反应，反应中温度一般约升到 950°C 以上，而且不用像一次转化时的那样外

部供热。二次转化反应器的器壁可以用耐火材料保护，而且，比起一次转化装置管束的情况，可保持在低得多的温度，例如 300°C 。单个大直径的二次转化反应器可用来代替反应管束，可采用价值较低的材料，而一次转化装置必须应用昂贵的材料。由于采用了很高的反应温度，从二次转化装置反应器排出的流出物气体中只剩下很少量的未转化的甲烷。

不论用这种水蒸汽转化操作方法，还是通过部分氧化反应，都生成大量氢气或含氢气和氮气的氨合成气混合物。部分氧化像二次转化一样，是一个放热、自供热和内部燃烧的过程。二次转化也是一个催化过程，然而，各种已知的部分氧化过程都采用非催化反应，因而操作在较高的反应温度约在 1300°C 左右。应用二次转化或应用部分氧化过程所得到的重大利益，在某种程度上由于需要将含氧气体压缩到要求的反应压力或者还高的压力而被抵销了。二次转化和部分氧化过程的另外一个缺点，是部分进料气体燃烧生成了二氧化碳和水而不是要求的产品。因此，虽然自供热过程不需要任何燃料，但仍要求较多的天然气或其它进料气体，以生成一定量的氢气或者合成气。相反，典型的一次转化的燃料消耗速率介于进料速率的 30% 和 50% 之间。

熟悉此工艺的人员知道，不把进料气体进行初始的一次转化，而单独应用二次转化过程是不实际的。所以，在实际工业操作中，生产纯氢气产品的最常用的过程，是单独的一次转化或者用氧气的部分氧化。另一方面，当要求生产含有氢气和氮气的氨合成气体混合物时，最常用的是紧接着一次转化进行二次转化的组合，二次转化中使用空气而不用氧气。这种一次及二次转化的组合是部分自供热的，其二次转化装置不需要外部燃料，不过其缺点是要求应用比较大的一次转化

装置，而且热效率较低。此技术的这种缺点已被认识，并已努力回收热量以减小外部烧燃料的一次转化装置炉子的尺寸，以改进整个方法。在夸特利等的美国专利 3,264,066 中，讲到了为生产氨合成气体的一次及二次转化操作特有的问题，包括需要大尺寸的设备，和在理想的操作条件下要用大量的水蒸汽和燃料。夸特利等公开了在一次及二次转化装置之间应用一个热交换器，用以使一次及二次转化装置的流出物进行间接的热交换。作为二次转化装置进料的一次转化装置流出物的温度由此提高了，同时，二次转化装置流出物的温度降低了。在克罗福特等的美国专利 4,079,017 中的另一个方法，是建议将同样的两个水蒸汽转化装置用于烃类进料的一次转化。一部分进料用辐射热的方法加热，即采用水蒸汽转化炉，同时另一部分进料在一个热交换器—反应器单元中，与二次转化操作出来的流出物进行间接热交换来加热。上述两个专利的方法是回收热量以用于转化反应，这样缩小了外部烧燃料的一次转化装置，或者如同美国专利 3,264,066 中的全部进料，或者如同美国专利 4,079,017 中至少进料的主要部分，通过这种一次转化装置。常规型热交换器在转化所要求的相对的高温下操作，会引起困难的机械设计问题，因而两个专利也都有通常遇到的典型的设备问题的不利方面。

在富德雷的美国专利 4,337,170 中公开了另一个方法，用以减少燃料消耗来改进水蒸汽转化操作。该专利介绍了在一次转化装置热交换器单元中转化 20—30% 的进料，在此单元中从常规转化装置出来的热产品流出物，联同转化装置—热交换器自身出来的热产品流出物一起，提供该转化装置—热交换器单元的热量。常规转化装置包括或者是单独的一次转化，或者是这种一次转化和二次转化偶联

的操作。在后一种情况时，从二次转化器出来的热流出物进入转化装置—热交换器。与克罗福特等的方法不同，克罗福特法中，同样的两个中的每一个一次水蒸汽转化装置的流出物，必须进入一个二次转化装置，从该二次转化装置出来的产品混合物，用来供给一部分进料一次转化时所需要的热量；而富德雷的方法不要求采用二次转化装置。尽管所提供的加工灵活性是合乎需要的，但直接进入转化装置的有一部分进料，在任何情况下都没有进行二次转化，甚至当有一个二次转化装置用来处理从常规一次转化装置出来的流出物时也是这样。其结果是混合的产品流出物的残余甲烷浓度，比从二次转化出来的产品气流的甲烷浓度要高很多。尽管富德雷公开的应用一个转化装置—热交换器能够大量减少燃料消耗，并具有其它操作优点，但是未转化甲烷的损失仍是不理想的。正如夸特利等和克罗福特等的技术一样，也可看到富德雷方法需要应用一个外部烧燃料的一次转化装置的炉子，虽然燃料的需要量在这里是减少了。

尽管为改进水蒸汽转化操作作了这些努力，但要意识到在此技术中还有一个要求，要在这种操作中得到较低的水蒸汽及燃料的需要量和较高的热效率。另外，也要求改进机械设计以减小所应用的整个转化系统的尺寸，并达到其它有用的目的，诸如减少一次转化装置管束所受到的热应力。也要求在较高的压力下进行水蒸汽转化操作，如在20—100巴的范围内。对这些要求的改进也与一次及二次转化操作的联合有关，以得到二次转化的效益，同时达到比迄今为止技术上可能得到的更高的全部转化操作效率。

本发明的一个目的，是要为烃类的转化提供一个改进的方法和设备。

本发明的另一个目的是为尽量减少转化操作的燃料需要，而提供一个方法和设备。

本发明的另一个目的是为烃类的联合的一次及二次转化，提供一个方法及设备。

本发明的另一个目的，是提供一个具有低水蒸汽需要量和高热效率的转化方法。

本发明进一步的目的是，是提供一个紧凑设计和减少一次转化装置管束热应力的一次及二次转化设备。

本发明进一步的一个目的还在于提供一个方法及设备，使水蒸汽转化操作在较高压力下进行，如在约20—100巴的范围内。

记住这些和其它目的，下文详述本发明，其新颖的特征在所附的权利要求中特别指出。

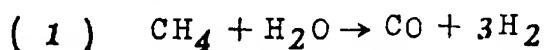
本发明产生一个联合的一次及二次转化的方法及设备，它的操作方式是使烃类及水蒸汽完全自供热的转化为氢气及碳的氧化物。这样就不需要一个外部烧燃料的一次转化装置。从设备的一次转化区出来的部分转化的流出物，通过一个合适的导管，穿过催化剂床层进入二次转化区进料端的空腔，在那里引入予热的含氧气体。热的二次转化装置的流出物不离开设备，而通过一次转化区的壳侧，由此供给吸热的一次转化反应所需要的热量，反应在该一次转化区的装有催化剂的反应管束内发生。

本发明在下文参照附图叙述，图表明了本发明用于实践中的设备及加工流程。

本发明的这些目的，是由联合一次及二次转化装置成为一个全部自供热的单元来完成的，根本不需要常规的一次转化技术中的直接燃

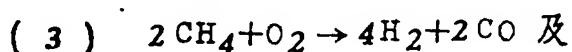
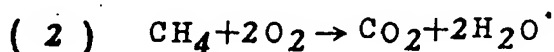
烧的一次转化装置。本发明实用中蒸汽需要量很低，由此进行的转化操作的特征是罕见的高热效率。

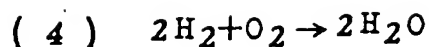
在高温下烃类与水蒸汽的催化转化，当然是众所周知的技术。诸如天然气的一种流体烃类，在此过程中根据下列反应(1)转化为主要含氢气和一氧化碳的热转化气体混合物：



这个通常被认为是一次转化，而广泛应用于生产合成气体或纯氢。在本发明实践中，这个放热反应与在常规实践中一样地进行，流体烃和水蒸汽的气体混合物，通过一个外部加热的反应管或一组管束，管中装填有合适的催化剂组合物，诸如沉积于惰性载体材料上的固体催化剂颗粒。有鉴于在常规的一次转化中，需要的热量通常用空气在一次转化装置的壳侧燃烧一种流体烃类燃料来供给，诸如流体烃类进料的一股旁路，本发明利用二次转化装置流出物的含热量来达到这个目的，如在此所公开和权利要求中所述的那样。

如同在常规实践中常用的那样，一次转化操作的热转化管的流出物，进入二次转化装置。常规实践中二次转化装置通常是分开的处理单元，而本发明的二次转化装置是包含在一个联合的一次及二次转化设备内的单独的处理区。在本发明实践和常规实践中，二次转化操作是将一次转化装置流出物中未转化的甲烷，与空气或其它含氧气体进行反应。在本发明的实践中，当予热气体到达二次转化催化剂床层进料端的反应空间时，与作为氢原料气的甲烷，在二次转化区的这个开始部分发生下列反应：





在该反应空间内，反应(2)、(3)及(4)为放热反应，会快速进行的。反应生成的气体混合物通过二次转化区的催化剂床层时，剩余的甲烷按照上面的反应(1)与水蒸汽进行反应而转化，所以在本方法的产品气体中只剩下很少量的甲烷。强吸热反应(1)是一个比较慢的反应，反应贯穿在二次转化区催化剂床层的整个气体通道。由此将在该催化剂床层进料端空间发生的反应(2)、(3)及(4)而得到高温的气体进行冷却。在本发明的实践中，进入联合一次二次转化装置的氧气和流体烃类进料的比例，是使其基本上或者甚至完全是自供热性质的方式下单独进行反应，即基本上不需要燃料和基本消灭了一个外部烧燃料的一次水蒸汽转化装置，以此作为整个转化操作的必要的特征。如下文所讨论的，本发明的一个重要特征，是能够使一部分烃类进料，通过旁路直接进入二次转化催化剂床层进料端无催化剂的热反应空间去的灵活性，如图中表明的那样。

参照附图，在管线1中的流体烃类进料气体，汇同从管线2来的水蒸汽，进入总爱从标为数字3的联合一次及二次水蒸汽转化装置的底部向上通过一次转化区5中的装填有催化剂的一次反应器管束4。部分转化的一次转化装置流出物从这些管束排出，通过导管7进入二次转化区6。如图中所示，导管7延伸通过二次转化催化剂床层8进入该二次转化区6的上部反应空间9，该空间在催化剂床层8的进料端。经予热的空气或者其它含氧气体，经过管线10进入反应空间9，通过旁路管线11的一部分烃类进料和水蒸汽也在此处引入。尽管部分烃类通过旁路进入二次转化区6是本发明的最满意的特征，但可以看到管线11还是连有控制阀13。同样，水蒸汽管线2装有控制阀

1 4 和旁路管线 1 5 装有控制阀 1 6，用以控制进入一次转化区 5 的部分进料中的或者通过旁路直接进入二次转化区 6 的水蒸汽与烃类进料的比。如要求特别的处理操作，可将部分水蒸汽与烃类进料的混合物，不通过联合的一次及二次转化装置 3 的一次转化区 5，而通过此单元中装有的分输管线 1 2，进入常规一次转化装置单元 1 7，并从管线 1 8 到旁路 1 1 排出，管线 1 1 上应用了控制阀 1 9 以达到这个目的。以上如同在图中已表明的那样，也属本发明范围之内。然而，鉴于上述的讨论得到了认识，在联合的一次及二次转化装置 3 的整个操作中，包括这种常规一次转化装置单元 1 7，并不是本发明的基本要求。

在反应空间 9，予热的含氧气体与从旁路来的烃类进料中的，和（或）在一次转化装置流出物中存在的烃类、或甲烷、或氢气进行反应，在此发生反应（2）、（3）及（4），得到的反应混合物向下通过，如图所示的，由球形氧化铝颗粒组成的床层 2 0 支持的二次转化催化剂床层 8。

在反应空间 9 中反应混合物的温度迅速上升，这是由于在那里发生了放热反应，但反应混合物在通过二次转化催化剂床层 8 到其排放端时，发生了甲烷和水蒸汽转化的缓慢的吸热反应，使其冷却下来。从二次转化区 6 出来的流出物气体，比在反应空间的气体温度略低，并不在这里离开本发明的设备，而是直接进入一次转化区 5 的壳侧。当它从排出端向着进料端，与流过装填有催化剂的反应器管束 4 的水蒸汽及烃类进料混合物逆向流动时，被进一步冷却。如数字 2 1 所示，适当的挡板，可用于将二次转化的流化物气体导向流动，使其横过该反应器的管束，流过从一次转化区 4 的排出端到进料端的通道再通过

从联合转化装置3底部接近底部进料入口的管线22放出。从图中可看到本发明设备的所有热的部件可以制造得完全同轴的，使其有极好的气流分布和最小的热应力。设备的构造可以没有相互刚性连接的不同温度的纵向部件。

因而，它们加热时可以自由膨胀，冷却时自由收缩，由此也使热应力减到最小。一次转化区的壳侧和管侧间存在的压差，仅仅是由于气流流动的压力降的后果。在一次转化区5的冷进料端，壳侧与管侧间的压差，典型的仅为3—4巴，而管温约为440℃。另一方面，在上部，一次转化区5的排放端，压差仅约1巴，而局部壁温在800℃左右。相反常规的一次转化装置单元中，在壁温约800℃时，典型的压差约为30巴。由于转化装置的管束仅需承受小的压差，总操作压力可以升到100巴或甚至更高。

联合的一次及二次转化器3最好是由一个内部隔热的园柱形金属容器组成。为此目的，一次转化区5的壳侧内壁，和二次转化区6的内壁可以用氧化镁或其它方便的耐热材料衬里，以保护转化装置的外壳，和有效地利用加工气流有效的热量。应用双壳结构，联同使水蒸汽、或小部分烃类进料气、或锅炉给水、或者其他的冷却剂，最好是在反应器操作压力下通过内壳和外壳之间的环形空间的装置，以冷却支撑耐热材料内壁，这些设施也都在本发明范围之内。应用这种结构，不论转化装置的内部容器或者外壳都不升到高温，双壳都可用价值低的合金制造。外壳一般要做绝热处理的，故在通常的实践中，转化装置的热损失是可以忽略的。

虽然水平方向的管束也可以应用在本发明的实践中，图中表明的是采用垂直方向的转化器管束。在本发明的转化装置中，采用垂直悬

挂的管束是特别合乎需要的，因为，在悬挂的管束中，在水蒸汽与烃类混合物向上（最好）流过时进行水蒸汽转化以后，从悬挂的转化装置管束中出来的热流出物，可以方便地通过一个或多个放置于二次转化催化剂床层内部的合适的导管，排入位于接近催化剂床层进料端的反应空间。作为本图的实施例，一次转化装置的流出物，可以很方便地在穿过二次转化催化剂床层的导管装置向上流动，进入该床层上部的反应空间，该导管装置最好是同轴的。如上面所公开的那样，预热的含氧气体和任何水蒸汽及烃类进料混合物的旁路部分也都通过这个做为二次转化装置一部分的反应空间，然后反应混合物再沿相反方向，如所述的实例中向下，流过催化剂床层。由于悬挂的管束的内外压力基本上一致，不需要在这方面过度的化费来避免管子的毁坏。在所介绍的实施例中，可看到联合的一次及二次转化装置 3 有一个外壳 2 3 和内壳 2 4，它们之间的环形空间定为 2 5，锅炉进料水或其它冷却剂可以通过装有阀 2 7 的管线 2 6 加入其中。如果需要，一部分烃类进料气体可以通过装有阀 2 9 的管线 2 8 通入该环形空间 2 5。

图中也表明了耐热材料 3 0 支撑在内壳 2 4 的内壁上。在一个方便的实施例中，提供了耐热材料的扩展部分 3 1，它在下面的一次转化区 5 和上面的二次转化区 6 之间的联结处向内延伸，与耐热材料扩大部分一起应用的还有抗热材料，如氧化铝棒或小球床层 2 0，用以支撑该二次转化区 6 的催化剂床层 8。

在本发明的联合的一次及二次转化方法的实践中，脱硫的流体进料气体与水蒸汽的混合物，通常约在温度 200℃ 到 500℃ 下引入一次转化区的管侧。一次转化区内的条件，适于促进流体烃类进料转化为氢气及一氧化碳。在转化管束内，进料气体与水蒸汽的混合物，

用在一次转化区壳侧逆向流过的二次转化装置的产品气体流出物逐渐加热。在该一次转化区的热排放端，一次转化装置流出物的温度约为 650°C 到 900°C 。按照上述反应 (1) 部分还原的气流，经过一根或多根穿过二次转化区催化剂床层的导管，排入二次催化剂床层进料端的反应空间。空气和 (或) 氧气或其它含氧气体，预热后进入该反应空间的温度一般约为 200°C 到 600°C 。

二次转化催化剂床层进料端的反应空间的温度，由于在此发生的放热反应 (2)、(3) 及 (4) 而迅速上升，例如，典型操作时约高于 930°C 。在图中表明的本实施例中，当气体从反应空间向下流经二次转化区的催化剂床层部分时，由于吸热反应 (1) 使气流冷却，剩余的甲烷在此与水蒸汽转化生成附加量的氢气及一氧化碳。所以在这催化剂床层的排出端，气体温度典型的约在 900°C 到 1100°C 的范围内。如上述及图所示，二次转化装置的流出物仍留在联合的一次及二次转化装置内，它进入一次转化区的壳侧，为在该区发生的吸热反应 (1) 供热而自身被冷却。

如在本工艺中已知的那样，水蒸汽与烃类进料的比率是变动的，它取决于在转化区中所应用的全部条件。影响所采用的水蒸汽量的是，避免在催化剂上积碳的一般要求，及在应用的转化条件下，在气体流出物中剩余的可接受的甲烷量。在此基础上，常规的一次转化单元中，水蒸汽与烃类进料的摩尔比最好约从 $2/1$ 到 $4/1$ 。这个范围的水蒸汽与烃类的比率，通常也适用于本发明设备的一次转化段。如上面所指出的那样，将一部分进料气体通过旁路直接进入二次转化区催化剂床层进料端的热而无催化剂的反应空间是可能的，即通入所介绍的实施例中该床层上面的反应空间。此实施例能够在水蒸汽与烃类进料

气的比率上得到一个非常重要的改进，极大地加强了本发明的总的效能。这样在旁路气中的水蒸汽与烃类进料的比率，可以比进入一次转化区的混合物的低很多，因为旁路气与足量的氧气与水蒸汽混合，故在较高温度下，在该二次转化区的催化剂上不发生焦或碳的生成。因此，在进料的旁路部分气流中，常能采用约 0.4 到 1.4 范围内的水蒸汽与烃类摩尔比。由于在本发明实践中，整个进料的相当部分可以通过旁路进入二次转化区，故可以得到罕见的低的总水蒸汽与烃类进料的比率，在本发明最好的实施例中约在 1.6 和 2.2 之间。

如上面指出的那样，已经确定进入本联合的一次及二次转化装置系统的总进料的主要部分，可以通过旁路进入二次转化区。这样，在最好的实施例中，总烃类进料气流的 50 到 80 % (摩尔)，可以有利地通过旁路进入该二次转化区，而约 20 到 50 % (摩尔) 进入一次转化空间。熟悉本工艺的人员将意识到，在一个基本上自供热的一次及二次转化操作中，当加入系统的烃类进料和含氧气体总量基本上能使一次转化区操作所需的全部热量，由二次转化装置流出物的含热量提供时，则此数量 (比值) 在上述范围以外时也可应用于本发明的范围之内。在本发明的实践中，由于采用了进料旁路这一特点，除了得到较低的总的水蒸汽与烃类进料的比率，也应当指出采用旁路后，与过程中没有旁路时相比，由于较少的烃类进料进入一次转化区，会导致较低的压力降，或者较高的壳体的高径比。还应当指出在实行进料通过旁路时，从整个精制操作方面来说，在二次转化区无催化剂的反应空间的真正作用，是作为需氧量较低的部分氧化区。在这方面，可以理解为从各自供应管线进来的含氧气与旁路的烃类进料予混合后进入反应空间，这时有较高的氧气与进料的比率。在这种条件下完全

燃烧后，如同在部分氧气反应气中一样，反应温度将会达到约 1300°C 或更高。然而，在燃烧全部完成并达到这种高温之前，从一次转化区出来的产品流出物，通过图中的导管 7 时，穿过二次转化的催化剂床层，排入反应空间就与氧气、旁路进料及其反应产品的混合物相混合。因此，反应空间的温度可迅速上升到约 1100°C ，或者达到相应于应用部分氧化的 1300°C 略低的某一温度。当反应气体混合物通过二次转化催化剂床层时，如上面指出的，由于在此发生的吸热的甲烷转化反应需要热量，使气体混合物进一步冷却，因此从二次转化区出来的产品流出物的温度，典型的约在 900°C 到 1000°C 之间的级别，虽然温度在此范围以外也可以适合，并可用于供给在一次转化区中基本上全部需要的热。

下文进一步叙述本发明，参照如图所示联合的双壳设备中进行的特别用作说明的实施例。基本上含有 $1,450$ 千克分子/小时的甲烷的，脱硫的天然气进料，是进入设备的全部原料气体。进入设备的水蒸汽加水的流量是 $2,770$ 千克分子/小时。总量为 700 千克分子/小时的甲烷进入该设备的一次转化区，同时另外 700 千克分子/小时的甲烷，由旁路进入该二次转化区内催化剂床层进料端的无催化剂的反应空间。另外，有 50 千克分子/小时的甲烷，流经该联合设备内、外壳之间的环形空间作为冷却流体。在加入设备的水蒸汽及水的总量中， $2,070$ 千克分子/小时的水蒸汽进入一次转化区，而 640 千克分子/小时的水蒸汽通过旁路进入二次转化区的反应空间。总量为 60 千克分子/小时的水流经环形空间作为冷却流体。这样作为本发明的这一实施例水蒸汽与烃类原料总的摩尔比为 $2,770$ 比 $1,450$ ，或为 1.91 。富含氧的空气用作二次转化的含氧气，用

于此目的的气体中的氧气加氮气为 7 0 0 加 1273 千克分子/小时。

甲烷进料气、水蒸汽、锅炉原料水及富含氧的空气，均在 5 0 巴的压力下应用，而一次转化流出物、二次转化流出物及从联合设备出来的产品流出物的压力，分别为 4 6、4 5、5 及 4 5.0 巴。甲烷进料气和富含氧的空气都予热到 4 0 0 °C，水蒸汽应用 3 0 0 °C 的。一次转化流出物、二次转化流出物和从设备出来的产品流出物的温度分别为 7 5 0、9 9 0 及 5 5 0 °C。一次转化区由 3 7 5 根管子组成。每一根管子长度为 6.3 米，内径为 5 6 毫米。一次转化区的热交换器面积为 4 1 5 平方米，管子内、外的平均温差为 2 0 0 °C。总传热量为 $1\,30 \times 10^9$ 焦耳/小时 (3 6.3 兆瓦)。在此总条件下，从一次及二次转化区得到的出口气体，以千克分子/小时计量，列表如下：

	表	
	一次转化流出物	二次转化流出物
氢气	1,148	3,187
二氧化碳	200	434
一氧化碳	116	950
甲烷	434	66
氮气	—	1,271
水蒸汽	1,554	2,343
总流量	3,452	8,251

管侧的压力降为 2 巴，而壳侧的压力降为 0.5 巴。联合的一次及二次转化设备的总体尺寸是长 1 4 米、外径 3.3 米及体积 1 2 0 立方米。据估算在生产与上例相同量的合成气的一个常规氨厂中，用常规

转化操作的外部烧燃料的一次转化装置，约为上述联合转化装置设备体积的30倍。

本发明的流体烃类原料可以理解为，除了天然气或甲烷外，还包括各种通常的气体烃类，诸如丙烷及丁烷，也包括予汽化的常规的液体烃类，诸如己烷或者石油炼制的低沸点馏份，如石脑油。熟练本工艺的人员会理解到本发明可以实行于烃类精炼，作为用于各种工业应用的整个加工技术的一部分，即作为氢气、甲醇、氨或（氧代）合成气的生产。当需要生产氨合成气时，一般最好采用空气或富含氧的空气作为含氧气体，反之，如生产氢气而不是生产氢气与氮气的混合物，在联合转化装置的二次转化区中，一般最好使用氧气。

在本发明实践中使用的催化剂，可以是任一种或多种合适的用于常规转化操作中的转化催化剂。原子序数不大于28的周期表中的第Ⅷ族金属和（或）其氧化物，及第Ⅵ族左边元素的金属和（或）其氧化物，均为大家知道的转化催化剂。可以应用的转化催化剂的特例是镍、氧化镍、氧化钴、氧化铬和钼的氧化物。催化剂可与助剂一起应用，也可以经受技术上已知的各种特殊处理以改进其性质。氧化镍的促进催化剂一般是最好的。一次转化装置管束中装填的固体催化剂颗粒，通常由镍或其它催化物质沉积在一个合适的惰性载体物质上组成。如上面讨论的那样，二次转化区通常包括一个这种催化剂材料的床层，还有在其进料端的无催化剂的反应空间。

可以意识到包括本发明的那些水蒸汽转化操作，通常都在高于常压下进行。应用特定的操作压力受到相继的加工操作所要求的压力的影响。在这些加工中要用转化气体混合物，其中含有一氧化碳及氢气或单独氢气。虽然在本发明的实践中任何高于常压的压力都可以应用，

通常应用的压力约为20到60巴(约300到870磅/吋² 绝对压力)。当然在本发明的一些特别的实施例中, 低于20巴和高到100巴(1450磅/吋² 绝对压力)或更高的压力也可以使用。

本发明受重视还在于它能使联合转化装置单元的一次及二次转化区, 基本上实行自供热的转化操作, 不需要一个外部烧燃料的一次转化装置作为该单元的必须组成部分。这样, 进入转化装置的烃类进料, 全部进入一次转化区, 或者一部分, 最好是约50到80%由旁路进入二次转化区, 与引入转化装置的足量的氧气配合使用, 则在一次转化区中进行的吸热的一次水蒸汽转化反应所需要的基本上全部热量, 都可由从二次转化区出来的热流出物气体在从转化装置单元排放出去之前供给, 从转化单元出去的该流出物接着用通常的设施冷却和净化, 以提供最终的产品, 或者是甲醇合成气、氢气, 或者如在生产氨合成气时那样是氢气与氮气的混合物。

熟悉本工艺的人会意识到, 氧气或含氧气体精确的用量, 和进入本发明联合转化装置的烃类进料量, 取决于任何给定的转化操作中应用的特定条件, 包括烃类进料的性质; 使用的特定催化剂; 在一次转化区和通过旁路进入二次转化区的水蒸汽与烃类混合物的水蒸汽对烃类的比率, 要使其产生足够的热量, 尽管在二次转化区的催化剂床层中发生吸热反应, 但产品流出物在排出之前, 其热量足以供给一次转化区的需要。与一次转化区的流出物中的烃类残留量相比, 上述产品流出物中的残余烃类余留量是很小的, 典型的低于1%(摩尔)。在这方面, 应当指出, 从本发明的一次转化区出来的产品流出物中, 未转化的甲烷含量, 与从常规的烧燃料的一次转化操作中出来的产品流出物的残余甲烷含量相比, 前者约从2—3%到约20%(摩尔)干

基，而后者典型的为 2—6%。可以理解进入二次转化区的未转化甲烷量的这种变动，会影响一次转化区需要的热量，和用于为本发明总目的的给定量的烃类进料所需的总的氧气量。如上面所指出的那样，应用一个可供选择的烧燃料的常规一次转化装置用以处理旁路进料，属于本发明范围之内。在应用这个可供选择的特征的实施例中，可以理解到水蒸汽与烃类进料的比率，和供给联合的一次—二次转化装置单元的氧气量，将随操作条件而变动，以往的操作条件适合于在实际应用中，在旁路进料上没有这种可供选择的一次转化装置。熟悉本工艺的人会了解，各种能应用于在此叙述的本方法及设备细节中的其它改进和变动，如同在所附权利要求中阐明的那样，并不偏离本发明范围。

由于它具有基本上能达到自供热操作的能力，基本上不再需要一个烧燃料的一次转化装置，本发明在天然气和其它流体烃类转化的领域中，提供了一个高度合乎需要和重大的进展。

本发明具有真正的工业实用价值，因为它具有明显的节省操作投资费用的潜力，特别是由于具有实际上消灭燃料消耗而进行烃类转化操作的能力，得到了有重大价值的节约。由于本发明的技术和经济效益，明显地增加了烃类转化操作用于实际工业应用的吸引力。

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	4	2-3	同样的...必须进入	每一个相同的一次水蒸汽转化装置的流出物，都必须进入
	7	倒 9	总爱从标为数字 3	总标号为 3
	14	4	45、5	45.5
		5	水蒸汽应用 300℃ 的	应用 300℃的水蒸汽

